

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

11. 11. 2004



EP04/7861

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 36 003.4

Anmeldetag: 01. August 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

IPC: C 07 C 211/14

REC'D 25 NOV 2004	
WIPO	PCT

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

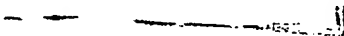
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.
5
2. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Ethylenaminen um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA) handelt.
10
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck in der Kolonne 1 bis 20 bar beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone), 100 bis 200°C beträgt.
5
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne insgesamt 20 bis 100 beträgt.
20
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone 5 bis 30 beträgt.
25
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone 5 bis 30 beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone 5 bis 40 beträgt.
30
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalysator oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt wird.
35
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung in eine Destillationspackung eingebracht ist.
40



11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Beschichtung auf einer Destillationspackung vorliegt.
- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem außerhalb der Kolonne befindlichen Verweilzeitbehälter vorliegt.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne gasförmig unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 25 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das EDA der Kolonne in einer Reinheit > 98 Gew.-% zugeführt wird.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das der Kolonne zugeführte EDA, Piperazin (PIP) und/oder andere Ethylenamine enthält.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.
- 35 19. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 40 21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten

3

mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff entnommen wird.

5 22. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthält.

10 23. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf entnommene Gemisch teilweise kondensiert wird und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen werden und der verflüssigte Anteil als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wird.

5 24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne zur Menge des Zulaufs zur Kolonne 0,5 bis 10 beträgt.

20 25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Sumpf der Kolonne ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (Schwersiedern) entnommen wird.

25 26. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthält.

30 27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt ist.

28. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen werden.

35 29. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug entnommenes Produkt DETA enthält.

40 30. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenanzug anfallendes Produkt in flüssiger Form entnommen wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenanzug anfallendes Produkt gasförmig entnommen wird.

Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.
- 10 Ethylenamine finden Verwendung als Lösungsmittel, Stabilisatoren, zur Synthese von Chelat-Bildnern, Kunstharzen, Arzneimitteln, Inhibitoren und grenzflächenaktiven Substanzen.
- 5 Insbesondere Diethylentriamin (Bis(2-aminoethyl)amin; DETA) findet Verwendung als Lösungsmittel für Farbstoffe und ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ionenaustauschern, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Antioxidantien, Korrosionsschutzmitteln, Komplexbildnern, Textilhilfsmitteln und Absorptionsmitteln für (saure) Gase.
- 20 Das als Edukt benötigte Ethylendiamin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; EDA) kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak hergestellt werden.
- 25 Zur Herstellung von Ethylenaminen wie DETA sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben.
- 30 Nach dem Stand der Technik werden Ethylenamine wie DETA aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak meist in Festbettreaktoren hergestellt, wobei die Katalysatoren als Aktivkomponente z.B. Nickel, Kobalt, Kupfer oder Kombinationen davon enthalten. Trägermaterial kann beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 oder ZrO_2 sein oder Kombinationen aus diesen und anderen Oxiden. Zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität ist es meist notwendig, geringe Mengen Wasserstoff (z.B. ca. 0,1 Gew.-% bezogen auf die Feedmenge) zuzuführen.
- 35 Als Hauptprodukt entsteht dabei EDA, als Nebenprodukte entstehen DETA, Piperazin (PIP) sowie höhere Ethylenamine, d.h. Ethylenamine mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck), und andere Verbindungen wie z.B. Aminoethylethanolamin (AEEA).
- 40 Da insbesondere DETA neben dem Hauptprodukt EDA in größeren Mengen am Markt nachgefragt wird, ist es wünschenswert, die Selektivität von DETA im Vergleich zu der

2

in einfachem Durchgang im Festbettreaktor erhaltenen Selektivität zu erhöhen. Die Selektivität von EDA und DETA kann in gewissen Grenzen durch das molare Verhältnis von Ammoniak zu MEOA gesteuert werden. Ein hoher Ammoniak-Überschuss begünstigt, insbesondere bei geringem MEOA-Umsatz, die Bildung von EDA. Bei geringerem Ammoniak-Überschuss und größerem MEOA-Umsatz wird die Selektivität von DETA, aber auch der übrigen Nebenprodukte erhöht.

Es ist auch möglich EDA nach Aufkonzentrierung des Reaktionsaustrags teilweise in den Reaktor zurückzufahren, um die DETA-Selektivität zu erhöhen. Die Bildung der übrigen Nebenprodukte, insbesondere AEEA, kann jedoch dadurch nicht vermieden werden.

In der EP-A2-197 611 (Union Carbide Corp.) wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen durch Einsatz von zwei hintereinander geschalteten Reaktoren beschrieben.

Im ersten Reaktor erfolgt die Aminierung von MEOA mit Ammoniak an Übergangsmetallkatalysatoren (Ni, Re, Träger).

Der Reaktorausgang wird über einen zweiten Reaktor, der ebenfalls mit einem Übergangsmetallkatalysator oder mit einem Phosphatkatalysator beladen ist, geschickt. Zur Steuerung der Produktverteilung und Erhöhung der Selektivität bezüglich der linearen Ethylenamine wird vor dem zweiten Reaktor Ethylendiamin, das aus der Aufarbeitung des Reaktionsaustrags des zweiten Reaktors stammt und auch MEOA und H₂O enthält, zugefahren.

Nachteil dieses Verfahrens ist, dass AEEA bevorzugt zu Piperazin und nicht zu DETA weiterreagiert und durch Umsetzung von EDA mit MEOA zusätzliche Mengen an AEEA gebildet werden.

Die Synthese von DETA kann nach bekannten Verfahren auch durch Umsetzung von EDA in einem Festbettreaktor erfolgen, wobei als Nebenprodukt hauptsächlich PIP entsteht (vgl. z.B. US 5,410,086 (Burgess), GB-A-1,508,460 (BASF AG) und WOA1-03/010125 (Akzo Nobel)).

Bei einem Umsatz von z.B. etwa 30 % kann eine DETA-Selektivität von ca. 70 % erreicht werden. Bei Verwendung von reinem EDA als Edukt entsteht kein AEEA als Nebenprodukt. Die Bildung höherer Ethylenamine wird durch die Teilumsatz-Fahrweise weitgehend vermieden.

3

Wegen der ungünstigen Lage der chemischen Gleichgewichte würde bei höherem Umsatz jedoch vermehrt PIP gebildet werden. Wegen der Bildung von Ammoniak bei der Konvertierung von EDA zu DETA ($2 \text{ EDA} \rightarrow \text{DETA} + \text{NH}_3$) gewinnt bei höherem Umsatz außerdem zunehmend auch die Rückreaktion von DETA mit Ammoniak zu EDA an Bedeutung.

Die Teilumsatz-Fahrweise führt zu hohen Kreislaufströmen an EDA (Rückführung) und damit zu einem erhöhten Energieverbrauch insbesondere in der EDA-Reinigungs-kolonne.

10

Eine parallele BASF-Patentanmeldung mit gleichem Anmeldetag betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators in einem Reaktor (1) und Auftrennung des resultierenden Reaktionsaustrags, wobei bei der Auftrennung erhaltenes Ethylen-diamin (EDA) in einem separaten Reaktor (2) in Gegenwart eines Katalysators zu Diethylentriamin (DETA) umgesetzt und der resultierende Reaktionsaustrag der Auf-trennung des aus Reaktor 1 resultierenden Reaktionsaustrags zugeführt wird.

5

Zur Addition von Alkoholen an Olefine zu entsprechenden Ethern [z.B. MTBE (Methyl-tertiärbutylether) und TAME (Tertiäramylmethylether)] sind in der Literatur Verfahren bekannt, die in einer Reaktionskolonne durchgeführt werden. Die auch als Reaktivdes-tillation bezeichneten Verfahren sind z.B. in dem Lehrbuch 'Reactive Distillation', edited by K. Sundmacher und A. Kienle, Verlag Wiley-VCH (2003), ausführlich beschrieben.

20

Anwendungen der Reaktivdestillation liegen auch auf den Gebieten Veresterungen, Verseifungen und Umesterungen, Herstellung und Verseifung von Acetalen, Herstel-lung von Alkoholaten, Aldolkondensationen, Alkylierungen, Hydrolyse von Epoxiden, Hydratisierung von Olefinen, Isomerisierungen und Hydrierungen.

25

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftli-ches Verfahren zur selektiven Herstellung von Ethylenaminen, darunter insbesondere Diethylentriamin (DETA), in hoher Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden.

30

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierli-che Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung in einer Re-aktionskolonne durchführt.

35

Bei den Ethylenaminen handelt es sich insbesondere um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA).

40

4

Die Umsetzung verläuft dann z.B. nach den folgenden Gleichungen:



Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Nachteile der Verfahren des Stands der Technik vermieden werden, wenn man die Synthese von Ethylenaminen, insbesondere DETA, durch kontinuierliche Umsetzung von EDA in einer Reaktionskolonne durchführt (Reaktivdestillation). Durch das kontinuierliche Abziehen von DETA und/oder TETA aus der Kolonne unterhalb der Reaktionszone (über Sumpf und/oder über einen Seitenabzug) können Folgereaktionen weitgehend unterdrückt werden und dadurch wird eine Fahrweise bei hohem Umsatz und sogar Vollumsatz von EDA ermöglicht.

5 Durch das kontinuierliche Entfernen von Ammoniak aus der Kolonne (bevorzugt am Kolonnenkopf, auch als Gemisch mit leichter als DETA siedenden Komponenten) wird die Rückreaktion von DETA zu EDA weitgehend unterbunden und so die Bildung von DETA beschleunigt. Die Reaktion kann daher bei anderen Drücken, vorteilhafterweise niedrigeren Drücken, durchgeführt werden, als in dem bei Verwendung eines gewöhnlichen Festbettreaktors (Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett) optimalen Druckbereich.

20 Der Absolutdruck in der Kolonne beträgt bevorzugt 1 bis 20 bar, insbesondere 5 bis 10 bar.

25 Die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone) beträgt im allgemeinen 100 bis 200°C, insbesondere 140 bis 160°C.

30 Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne beträgt bevorzugt insgesamt 20 bis 100.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone beträgt bevorzugt 5 bis 30, insbesondere 10 bis 20.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone beträgt bevorzugt 5 bis 30, insbesondere 5 bis 15.

35 Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone beträgt bevorzugt 5 bis 40, insbesondere 10 bis 20.

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann unterhalb der Reaktionszone in flüssiger Form oder gasförmig erfolgen.

5

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann auch in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgen.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl reines EDA, z.B. in einer Reinheit > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, als auch EDA, welches Piperazin (PIP), z.B. > 0 bis 25 Gew.-% PIP, und/oder andere Ethylenamine enthält, der Kolonne zugeführt werden.

- 10 Es kann auch das nach teilweiser oder vollständiger Abtrennung von Ammoniak und Wasser erhaltene EDA-Rohprodukt aus einer Umsetzung von MEOA mit Ammoniak eingesetzt werden.

- 5 Die Umsetzung wird besonders bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff, insbesondere in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA, durchgeführt.

Die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne erfolgt bevorzugt unterhalb der Reaktionszone.

- 20 Ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (bei gleichen Druck) (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff wird bevorzugt über Kopf der Kolonne entnommen.

- 25 Das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthalten.

- 30 Das über Kopf entnommene Gemisch kann auch teilweise kondensiert und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen (abgetrennt) und der verflüssigte Anteil als Rücklauf auf die Kolonne gegeben.

Das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne (Kolonnenrücklaufmenge) zur Menge des Zulaufs zur Kolonne beträgt dabei bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 2.

- 35 Ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichen Druck) (Schwersiedern) wird bevorzugt über Sumpf der Kolonne entnommen.

- 40 Das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthalten.

In einer besonderen Verfahrensausgestaltung ist die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt.

5 Über den Seitenabzug werden bevorzugt unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen.

Das über den Seitenabzug entnommene Produkt kann auch DETA enthalten.

10 Das über den Seitenanzug anfallende Produkt wird in flüssiger Form oder gasförmig entnommen.

In der Reaktionszone wird als Katalysator bevorzugt ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalystor oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt.

5 Das oder die Metalle des Übergangsmetallkatalysators sind bevorzugt auf einem oxidischen Träger (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2) aufgebracht.

20 Die Heterogenkatalysatoren können in Form von festen Katalysatorbetten innerhalb der Kolonne oder in separaten Behältern außerhalb der Kolonne untergebracht werden. Sie können auch als Schüttungen, z.B. als Schüttung in eine Destillationspackung, zum Einsatz kommen, zu Füllkörpern oder Formkörpern geformt werden, beispielsweise zu Raschigringen gepresst, in Filtergewebe eingebracht und zu Rollen (sog. Bales) oder Kolonnenpackungen geformt werden, auf Destillationspackungen aufgebracht werden (Beschichtung) oder als Suspension in der Kolonne, hierbei bevorzugt als Suspension auf Kolonnenböden, eingesetzt werden.

In Verfahren mit heterogen katalysierten Reaktivdestillationen kann vorteilhaft die von der Fa. CDTech entwickelte "bales"-Technologie angewendet werden.

30 Weitere Technologien sind spezielle Bodenkonstruktionen mit gepackten oder suspendierten Katalysatoren.

35 Mehrkanalpackungen oder Kreuzkanalpackungen (siehe z.B. WO-A-03/047747) ermöglichen ein einfaches Einfüllen und Austragen von Katalysatoren, die in Teilchenform vorliegen (z.B. Kugeln, Stränglinge, Tabletten), bei geringer mechanischer Belastung des Katalysators.

40 Ein wichtiger Punkt bei der Reaktivdestillation ist die Bereitstellung der für den Reaktionsablauf benötigten Verweilzeit. Es ist erforderlich, die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne im Vergleich zu einer nichtreaktiven Destillation gezielt zu erhöhen. Man

nutzt Sonderkonstruktionen von Kolonneneinbauten, beispielsweise Bodenkolonnen mit Glockenböden und stark erhöhtem Füllstand, hohe Verweilzeiten in den Ablaufschächten von Bodenkolonnen oder auch separat angeordnete außenliegende Verweilzeitbehälter. Man kann auch zur Bereitstellung des Reaktionsvolumens zusätzlich außenliegende Behälter vorsehen. Anstaupackungen bieten die Möglichkeit, die Verweilzeit der Flüssigkeit um etwa den Faktor 3 gegenüber Füllkörper- und Packungskolonnen zu erhöhen.

Die Auslegung der Reaktionskolonne (z.B. Zahl der Trennstufen in den Kolonnenabschnitten Verstärkungsteil, Abtriebsteil und Reaktionszone, Rücklaufverhältnis, etc.) kann durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

Reaktionskolonnen sind in der Literatur z.B. beschrieben in:

- 'Reactive distillation of nonideal multicomponent mixtures', U. Hoffmann, K. Sundmacher, March 1994, Trondheim/Norway,
'Prozesse der Reaktivdestillation', J. Stichlmair, T. Frey, Chem. Ing. Tech. 70 (1998) 12, Seiten 1507-1516,
'Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation', T. Frey, J. Stichlmair, Chem. Ing. Tech. 70 (1998) 11, Seiten 1373-1381,
WO-A-97/16243 vom 9.5.97,
DD-Patent 100701 vom 5.10.73,
US 4,267,396 vom 12.5.81,
'Reaktionen in Destillationskolonnen', G. Kaibel, H.-H. Mayer, B. Seid, Chem. Ing. Tech. 50 (1978) 8, Seiten 586-592, und dort zitierte Literatur,
DE-C2-27 14 590 vom 16.8.84,
EP-B-40724 vom 25.5.83,
EP-B-40723 vom 6.7.83,
DE-C1-37 01 268 vom 14.4.88,
DE-C1-34 13 212 vom 12.9.85,
'Production of potassium tert-butoxide by azeotropic reaction distillation', Wang Huachun, Petrochem. Eng. 26 (1997) 11,
'Design aspects for reactive distillation', J. Fair, Chem. Eng. 10 (1998), Seiten 158-162, EP-B1-461 855 vom 09.08.95,
'Consider reactive distillation', J. DeGarmo, V. Parulekar, V. Pinjala, Chem. Eng. Prog. 3 (1992), EP-B1-402 019 vom 28.6.95,
'La distillation réactive', P. Mikitenko, Pétrole et Techniques 329 (1986), Seiten 34-38,
'Geometry and efficiency of reactive distillation bale packing', H. Subawalla, J. González, A. Seibert, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3821-3832,

„La distillation réactive“, D. Cieutat, Pétrole et Techniques 350 (1989),
„Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column“, J. González, H.
Subawalla, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3845-3853,
„More uses for catalytic distillation“, G. Podrebarac, G. Rempel, Chem. Tech. 5 (1997),
Seiten 37-45,
„Advances in process technology through catalytic distillation“, G. Gildert, K. Rock, T.
McGuirk, CDTech, Seiten 103-113,
WO-A-03/047747 vom 12.06.03, und
WO-A1-97/35834.

Die Aufarbeitung der im erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Produktströme, die
vor allem das besonders gewünschte DETA, aber auch Triethylentriamin (TETA), PIP
und unumgesetztes EDA enthalten, kann nach dem Fachmann bekannten Destillati-
onsverfahren erfolgen. (Vergl. z.B. PEP Report No. 138, „Alkyl Amines“, SRI Internati-
onal, 03/1981, Seiten 81-99, 117).

Die zur destillativen Reingewinnung der einzelnen Produkte, vor allem des besonders
gewünschten DETAs, benötigten Destillationskolonnen können durch den Fachmann
mit ihm geläufigen Methoden ausgelegt werden (z.B. Zahl der Trennstufen, Rücklauf-
verhältnis, etc.).

Die Fahrweise mit einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der
Reaktionskolonne bietet besondere Vorteile bei der weiteren Aufarbeitung zur Reinge-
winnung der einzelnen Produkte.

Der Seitenabzugsstrom, bestehend überwiegend aus PIP, unumgesetztem EDA oder
Mischungen davon, enthält nur kleine Mengen an DETA und Schwersiedern, insbe-
sondere im Falle der gasförmigen Entnahme des Seitenabzugsstroms. Er kann daher
im Aufarbeitungsteil, getrennt vom Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne, direkt an
der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von EDA und PIP durchgeführt wird,
anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwer-
siedern zu durchlaufen.

Teil mengen des Seitenstroms können auch in die Reaktionskolonne selbst zurückge-
führt werden. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn der Seitenstrom vorwiegend EDA
und wenig oder kein PIP enthält.

Der Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne enthält bei dieser Fahrweise weniger
Leichtsieder (EDA und PIP), so dass die Kolonne zur Abtrennung der leichtsiedenden
Komponenten von DETA und Schwersiedern entlastet wird.

Wenn die Reaktivdestillation bei kleinen Drücken durchgeführt wird, beispielsweise 1 bis 3 bar, ist es auch möglich, den Sumpfabzugsstrom bei Sumpftemperaturen von etwa 200 bis 240 °C frei von EDA und PIP zu erhalten. Der Sumpfabzugsstrom kann dann optional im Aufarbeitungsteil an der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von DETA durchgeführt wird, anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwersiedern zu durchlaufen.

Beispiel 1

10

Abbildung 1 in Anlage 1 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reaktionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein Gemisch enthaltend DETA, unumgesetztes EDA, PIP, TETA und Schwersieder (SS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird. Ammoniak, Wasserstoff und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA) werden über Kopf abgetrennt.

Beispiel 2

20

Abbildung 2 in Anlage 2 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reaktionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein Gemisch enthaltend DETA, TETA und Schwersieder (SS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird. Ammoniak, Wasserstoff und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA) werden über Kopf abgetrennt.

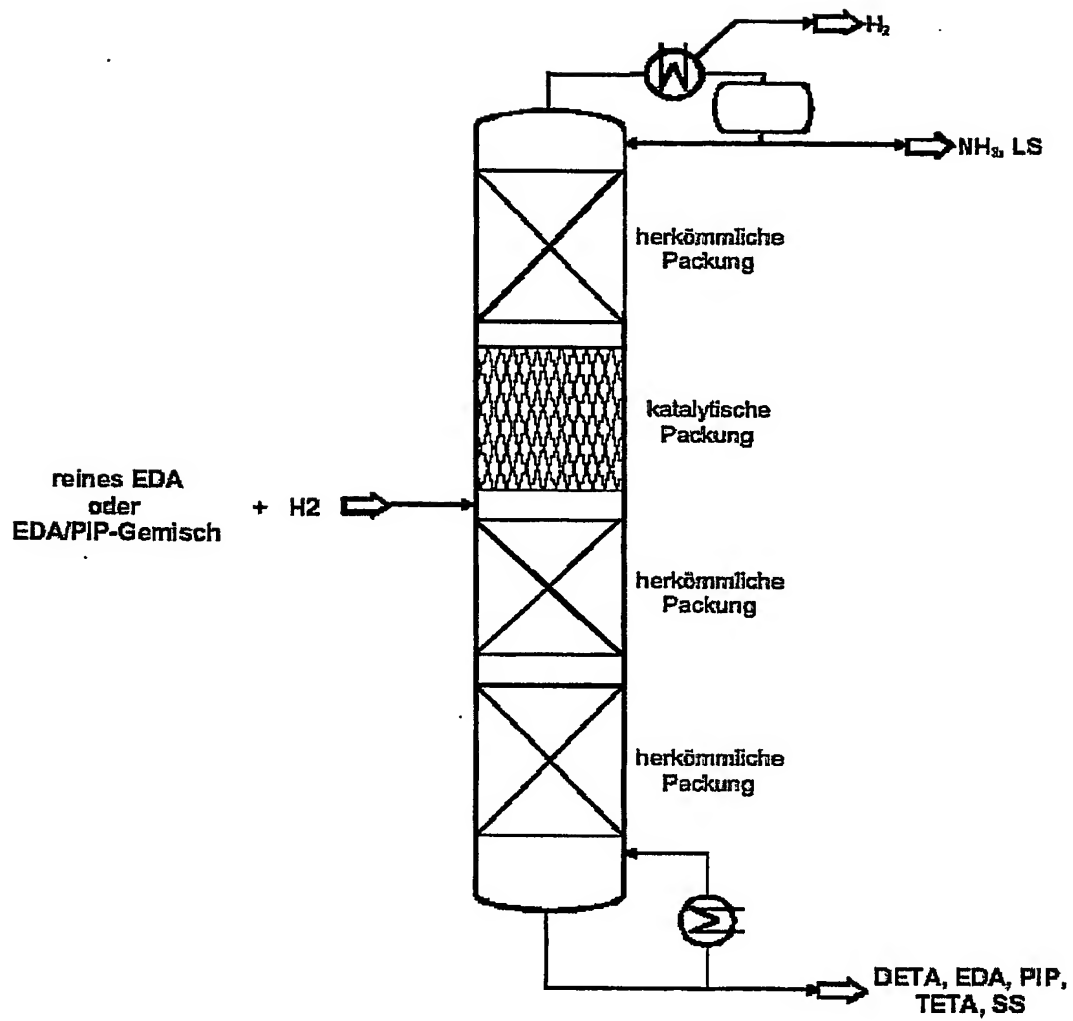
30

In einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der Reaktionskolonne wird PIP, optional als Gemisch mit EDA, abgetrennt.

Anlage 1

Abbildung 1

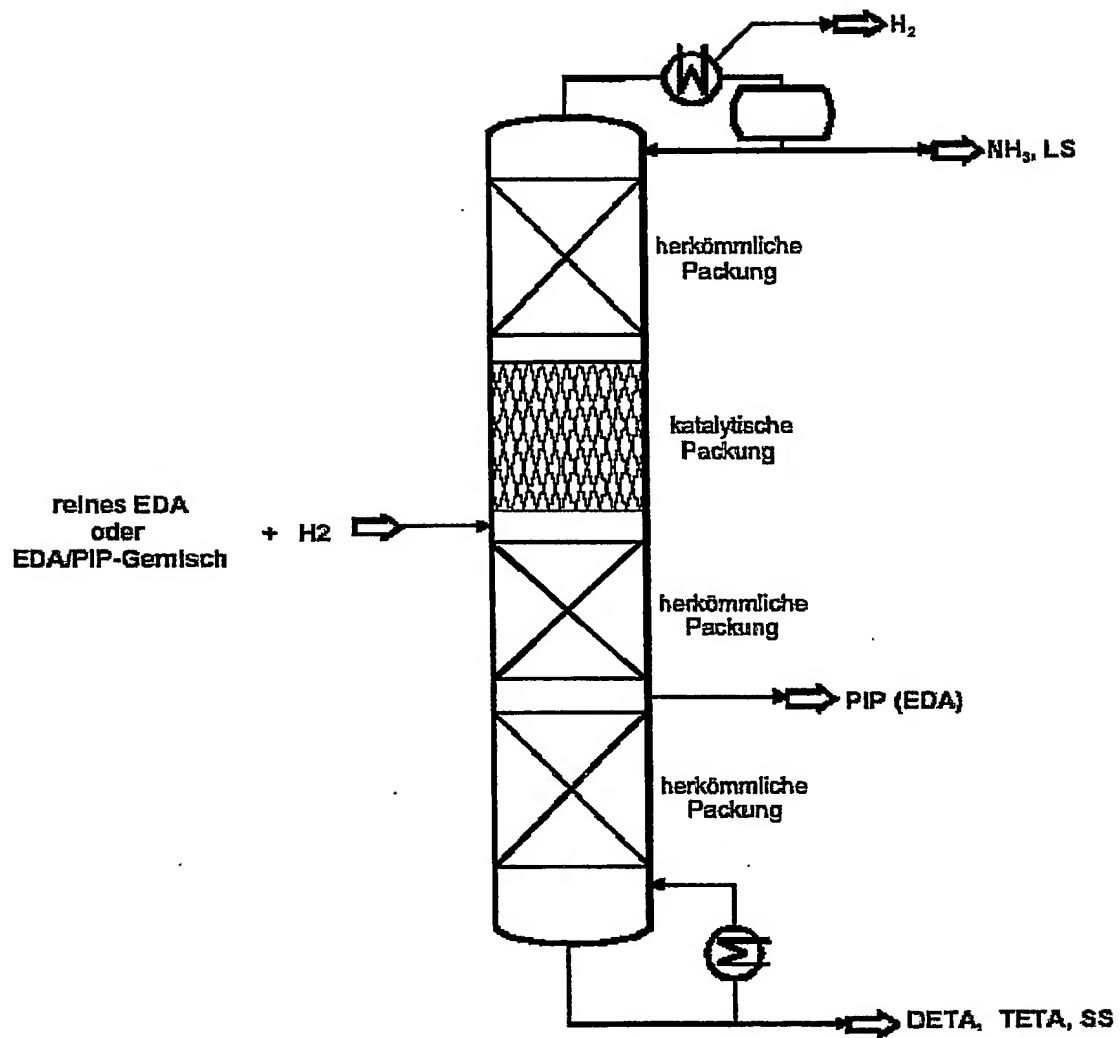
5



Anlage 2

Abbildung 2

5



Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.